I.

UEBER
NITRIERUNG MITTELST AETHYLNITRAT.

II.

UEBER DIE
KUPFERVERBINDUNG DES OXALESSIGESTERS.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 6. MAI 1902

VON

ANTON ENDRES

AUS

WÜRZBURG.

WÜRZBURG.

C. J. BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1902.

MEINER

LIEBEN MUTTER

UND DEM

ANDENKEN

MEINES

TEUREN VATERS

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. *W. Wislicenus* im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. **W. Wislicenus**

für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets in so reichem Masse bezeugte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

I.

Ueber Nitrierung mittelst Aethylnitrat.

A. Einleitung.

Für die Einführung von Nitrogruppen in aliphatische Kohlenstoffketten ist bisher die Reaktion zwischen Silber- und Natriumnitrit und Halogenverbindungen der Fettreihe, besonders Jodiden benutzt worden. Nur selten gelang eine direkte Nitrierung mit Salpetersäure. Diese Methoden zur Darstellung der Nitroparaffine sind in den Lehrbüchern der organischen Chemie eingehend geschildert.

Es konnte nun aber noch ein anderes Verfahren Anwendung finden, welches, wie in den folgenden Mitteilungen gezeigt wird, in besonderen Fällen gute Resultate liefert.

V. Mayer hatte festgestellt, dass die Nitroparaffine die Fähigkeit der Salzbildung besitzen und in dieser Hinsicht den β-Ketonsäureestern vielfach ähnlich sind. Da sich die β-Ketonsäureester durch Vermittelung gerade ihrer Natriumsalze herstellen lassen, so lag es nahe, einen ähnlichen Weg zur Darstellung wenigstens gewisser Nitroverbindungen der Fettreihe einzuschlagen.

Die Vorbedingungen hiezu sind in den Arbeiten von *W. Wislicenus* und *Claisen* über die Synthese von Ketonsäureestern gegeben. Sie hatten nachgewiesen, dass die Säureester, darunter namentlich der Oxalsäure- und Ameisensäureester durch Natrium oder Natriumäthylat mit Methyl- oder Methylengruppen reagieren, welche durch die Nachbarschaft gewisser anderer Gruppen besonders reaktionsfähig sind. Z. Beispiel:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \\ \text{Oxalester} \end{array} + NaOC_2H_5 + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \\ \text{Essigester} \end{array}$$

$$= \begin{array}{ll} C(ONa): & CH \\ | & | \\ COOC_2H_5 & COOC_2H_5 \\ \multicolumn{2}{c}{\text{Oxalessigester}} \end{array}$$

$$+ 2C_2H_5OH.$$

Der Essigester enthält eine Methylgruppe die durch die Nachbarschaft der Gruppe $C = O$ reaktionsfähig wird. Neuere Arbeiten zeigen, dass ganz allgemein die Nachbarschaft einer Doppelbindung diese Eigenschaft hervorruft.

Reaktionsfähig also ist die Gruppe

$$X—CH_2—C\begin{array}{l}\diagup\!\!\diagup Z \\ \diagdown Y\end{array}$$

X und Y können beliebige Reste sein, Z muss ein mehrwertiges Atom sein, welches zur Doppelbindung befähigt ist.

Wenn man nun an Stelle des Oxalsäureesters in obiger Gleichung den Salpetersäureester setzt:

$$C_2H_5O.NO_2 + NaOC_2H_5 + \underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{CH_3} = \underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{NO.(ONa):CH} + 2C_2H_5OH$$

so konnte in analoger Weise die Natriumverbindung des Nitroessigesters entstehen, die nach den Arbeiten von *Michael, Nef* und *Hantzsch* die Constitution der Isonitroderivate besitzen muss, oder mit anderen Worten, die Einführung von Nitrogruppen in solche Verbindungen, die reaktionsfähige Methyl- oder Methylengruppen besitzen, konnte mit Hilfe von Aethylnitrat und Natrium gelingen.

Da der Nitroessigester eine bereits bekannte, auch auf anderem Wege dargestellte Verbindung ist[1]), so wurde zunächst diese Synthese versucht. Es scheinen aber derselben Schwierigkeiten entgegenzustehen, so dass das Ergebnis vielfältiger Versuche negativ war. Es liegt dies möglicherweise an der leichten Zersetzbarkeit der zuerst gebildeten Natriumverbindung oder der beim Ansäuern zuerst entstehenden Isoform:

$$\underset{\underset{CH.COOC_2H_5}{||}}{NOOH}$$

die man nach den Arbeiten von *Hantzsch* und *Schultze*[2]) annehmen muss.

Bessere Resultate wurden mit Phenylessigester und namentlich mit Benzylcyanid erhalten. Beide condensieren sich mit Aethylnitrat.

[1]) Journ. f. pr. Ch. 19, 487 (1879). Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XV, 1604 (1882) Bull. soc. chim. 31, 536 (1880). — Vergleiche indessen: R. Scholl: Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch XXXIV, 870 (1901).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XXXI, 700, 2251 (1896)

Während diese Versuche im Gange und zum Teil schon durchgeführt waren, teilte *J. Thiele*[1]) mit, dass er Phenyl-i-crotonsäureester und Dibenzylketon mit Aethylnitrat und Natriumaethylat nitriert habe. Es erfolgte darauf eine Verabredung zwischen *W. Wislicenus* und *S. Thiele* in dem Sinne, dass die Nitrierung der Ester (ausgenommen der Phenyl-i-crotonester) im Würzburger, die Nitrierung der Ketone und des Phenyl-i-crotonsäureesters im Münchener Laboratorium ausgeführt werden sollte.

B. Allgemeiner Teil.

Die nachstehende Untersuchung zerfällt in zwei Abschnitte:

Kap. I: Versuche zur Darstellung nitrierter Ester.

Kap. II: Versuche über die Einwirkung von Aethylnitrat auf Benzylcyanid und Verhalten des gebildeten Produktes.

Im Zusammenhang damit steht ein Versuch, Acetonitril ebenfalls auf die gleiche Weise zu nitrieren.

Zu Kap. I.

Wie bereits in der Einleitung bemerkt wurde, ergab der Versuch, den Essigester mittelst Aethylnitrat zu kondensieren ein negatives Resultat. Ebenso war es nicht möglich, den Nitroessigsäureamylester auf diese Weise zu erhalten, obwohl die Amylester in der Regel leichter zu den in Rede stehenden Kondensationen geneigt sind. Der fernerhin in den Kreis der Untersuchung gezogene Phenylessigester

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XXXIII, 666 (1900).

lieferte ebenfalls kein analysenreines Produkt, doch war es in diesem Falle möglich, die Entstehung des Phenylessigesters auf indirektem Wege nachzuweisen.

Die Methode, welche zur Darstellung dieser Körper angewandt wurde, beruht in kurzem darauf, dass man aequivalente Mengen Aethylnitrat und der verschiedenen Ester auf metallisches Natrium oder Natriumäthylat, mit oder ohne Verdünnung mit Aether einwirken lässt. Im Falle der Verwendung von metallischem Natrium wurden zur Einleitung, bezw. Beschleunigung der Reaktion kleine Mengen Alkohol zugegeben.

Die in allen diesen Fällen entstandenen Natriumverbindungen wurden mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und diese Lösungen ausgeäthert. Man erhielt so nicht destillierbare Oele, die eine weitere Behandlung nicht zuliessen. Das aus dem Natriumsalz des Phenylnitroessigesters gewonnene Oel gab anfänglich eine rote Eisenchloridreaktion, welche aber nach einigem Stehen nicht mehr auftrat. Dies hängt offenbar mit der Umlagerung der Isoform in den echten Nitrokörper zusammen:

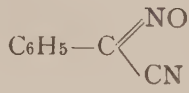
$$C_6H_5.C(=N:O.OH)(COOC_2H_5) \rightarrow C_6H_5.CH(NO_2)(COOC_2H_5).$$

Die Entstehung der Natriumverbindung des Phenylnitro-essigesters ist auf einem Umwege nachgewiesen worden. Das Verhalten derselben beim Kochen mit starker Natronlauge, wobei in beträchtlicher Menge Phenylnitromethan entsteht, beweist, dass die Nitrogruppe in die Seitenkette des Phenylessigesters eingetreten war:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C=NO.ONa \\ \quad | \quad + 2NaOH = C_6H_5.CH=NO.ONa + Na_2CO_3 \\ COOC_2H_5 \qquad\qquad\qquad\qquad + C_2H_5OH \end{array}$$

$$C_6H_5.CH:\dot{N}O.ONa + HCl = NaCl + C_6H_5.CH_2NO_2.$$

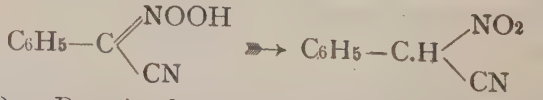
Zu Kap. II. Bessere Resultate ergab die Anwendung der vorstehenden Methode auf Benzylcyanid. Es konnte hiebei ein gut charakterisiertes und leicht zu reinigendes Natriumsalz von der Zusammensetzung:



gewonnen werden.

Es war zwar auch hier nicht möglich das freie Phenylcyan-nitromethan durch Zersetzung mittelst Säuren zu erhalten, da das gewonnene Produkt offenbar unbeständig ist und allen Reinigungsversuchen widerstand. Doch konnten mit der Natriumverbindung eine Anzahl interessanter Reaktionen ausgeführt werden, die ihre Konstitution als unzweifelhaft erscheinen lassen.

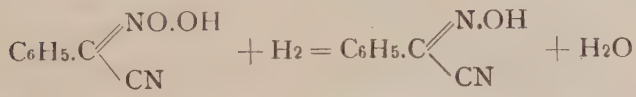
So gab auch hier die alkoholische Lösung des aus dem Salze gewonnenen Oeles eine grünbraune im durchfallenden Lichte purpurrote Eisenchloridreaktion, die nach einigem Stehen verschwindet, was die primäre Entstehung der Isoform anzeigt, die sich jedoch bald in die normale Form umwandelt.



Der Beweis für die Constitution dieser Verbindung liess sich durch die Spaltbarkeit des Natriumsalzes durch konz. Natronlauge, wodurch Phenyl-

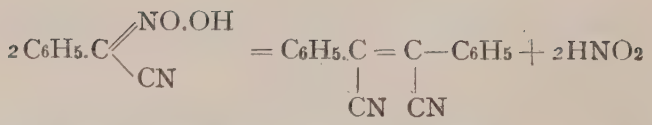
nitromethan, bezw. das Natriumsalz des Phenylisonitromethans entsteht, erbringen.

Auch die Ueberführbarkeit der Natriumverbindung durch Reduktion in Isonitrosobenzlcyanid ist ein weiterer Beweis für die angenommene Constitution



Im Gang der experimentellen Untersuchung soll auch auf die Darstellung von Salzen der obigen Natriumverbindung eingegangen werden, die durch Wechselwirkung der wässerigen Lösung dieses Körpers mit wässerigen Lösungen von Schwermetallsalzen entstehen. Unter diesen ist besonders das Silbersalz zu erwähnen, das vermöge seiner Eigenschaften eine leichte Untersuchung und sichere Bestimmung gestattet. Die Einwirkung von Säuren auf die Natriumverbindung und die Produkte dieser Einwirkung sollen im experimentellen Teil näher besprochen werden. Es sei hier nur gesagt, dass als das auffallendste Ergebnis dieser Versuche, die Bildung von Diphenylmaleinsäurenitril bei der Reaktion zwischen dem Natriumsalz bezw. dem daraus entstehenden Phenylcyanitromethan und Salzsäure in alkoholischer Lösung bezeichnet werden muss.

Auch bei der Wasserdampfdestillation des Phenyl-cyan-nitromethans entsteht diese Verbindung, wobei die Abspaltung der Nitrogruppe als salpetrige Säure im Besonderen nachgewiesen werden konnte.



Die Verseifung des Phenylcyan-nitro-methans mit Salzsäure lieferte als Reaktionsprodukt eine Säure, deren Zusammensetzung, bezw. Constitution in Folge von Schwierigkeiten bei der Analyse noch nicht klargestellt ist.

Aehnliche Umstände verhinderten bisher die vollständige Erforschung einer Anzahl krystallisierter Umwandlungsprodukte, die bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenyl-cyan-nitromethan entstehen.

Experimenteller Teil.

Kapitel I.

Versuche zur Darstellung nitrierter Ester.

1. Versuch.

Zur Darstellung des Nitroessigesters wurde folgendermässen verfahren: Man liess auf äquivalente Mengen von Aethylnitrat und Essigester die berechnete Menge metallischen Natriums in Drahtform einwirken. Die Reaktion erfolgte teils in ätherischer Lösung, teils ohne ätherische Verdünnung. Zur Einleitung der Reaktion wurden geringe Mengen Alkohols zugegeben. Die Dauer der Reaktion betrug bis zum vollständigen Verschwinden des metallischen Natriums ca. 7—8 Tage. Eine Modifikation des Versuches, bei welcher statt des metallischen Natriums Natriumaethylat in ätherischer Suspension verwendet wurde, führte ebenfalls keine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit herbei, ebenso hatte ein längeres Erwärmen am Rückflusskühler den gleichen negativen Erfolg.

Bei allen diesen Versuchen erhielt man eine Natriumverbindung, die sich aus Alkohol umkrystallisieren liess, und dann in Form kleiner Nädelchen gewonnen werden konnte. Dieselbe entwickelte zwar mit konzentrierter Schwefelsäure etwas nitrose Dämpfe, erwies sich aber im Wesentlichen als Natriumacetat, was eine Analyse beweist:

0,5729 g Substanz gaben 0,4924 g Natriumsulfat.

Gefunden	Berechnet für $NaC_2H_3O_2$
Na 27,84	28,05 %

Nitroessigester konnte also durch diese Reaktion nicht entstanden sein.

2. Versuch.

Zweck eines zweiten Versuches war, eventuell den Nitroessigsäureamylester in der gleichen Weise zu erhalten. Es zeigte sich jedoch bald, dass die Anwendung von metallischem Natrium durchaus ungeeignet ist, zu diesem Ziele zu gelangen. Die Einwirkung erfolgte so heftig, dass das verwandte Aethylnitrat zu Ammoniak reduziert wurde. Auch durch Kühlung des Gemisches mittelst einer Kältemischung liess sich eine gemässigtere Reaktion nicht ermöglichen.

Der Versuch wurde daher nochmals mit Natriumäthylat in ätherischer Suspension ausgeführt. Die Reaktionsmasse wurde in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert. Das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende gelbe Oel zeigte den Geruch und den Siedepunkt des Amylessigesters (133°). Es hatte folglich auch hier keine Nitrierung stattgefunden.

3. Versuch.

Darstellung des Nitrophenylessigesters.

Molekulare Mengen von Phenylessigester und Aethylnitrat wurden in der doppelten Menge absoluten Aethers gelöst und die berechnete Menge Natrium (1 Atom) in Form von feinem Draht hinzugefügt. Die sehr langsam einsetzende Reaktion kann durch eine Spur Alkohol beschleunigt werden. Der sich entwickelnde Wasserstoff reduziert ein wenig von dem Aethylnitrat, was sich durch einen deutlichen Ammoniakgeruch zu erkennen gibt. Nach etwa eintägigem Stehen ist die Reaktion beendet. das Natrium ist verschwunden und an seine Stelle eine gelbliche krümelige Masse getreten. Diese besteht zum grossen Teil aus der Natriumverbindung des Phenylisonitroessigesters, die sich aber nicht rein gewinnen lässt. Auch die Durchführung der Synthese mit Natriumäthylat an Stelle von Natrium ergibt kein reineres Präparat. Das Salz löst sich in Wasser; beim Ansäuern scheidet sich ein Oel ab, das sich beim Stehen gelblich färbt und auch unter stark vermindertem Druck nicht ohne Zersetzung destillierbar ist. Da somit Analysen nicht ausgeführt werden konnten, musste der Phenylnitroessigester auf indirektem Wege nachgewiesen werden. Dies sollte zunächst mit Hilfe der Schwermetallsalze des Esters erreicht werden.

Teile der wässerigen Lösung der Natriumverbindung des Esters wurden der Reihe nach mit Lösungen von Nickelacetat, Kobaltacetat, Quecksilberchlorid, Silbernitrat versetzt. Es entstanden Nieder-

schläge, die sich aber infolge ihrer schlechten Eigenschaften nicht zur weiteren Behandlung und zur Reindarstellung des Esters eigneten.

4. Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Ester.

Es wurde nun versucht, das aus der Natriumverbindung gewonnene und als Phenylnitroessigester angesprochene Oel mit Phenylhydrazin zu kombinieren. Daher wurde eine abgewogene Menge des Oeles mit einem Molekül Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erwärmt. Das entstandene krystallinische Produkt wurde zur Entfernung des noch anhaftenden Oeles auf Thon getrocknet und zweimal aus Alkohl umkrystallisiert. Man erhielt so einen weissen Körper in Form kleiner Blättchen, die bei 170^0 bis 171^0 schmolzen. Bei längerem Stehen an der Luft nahm der Körper einen schwachen ins Rötliche gehenden Schimmer an.

Der Körper gab mit konz. Schwefelsäure und Eisenchlorid eine schöne Violettfärbung. Mit konz. Schwefelsäure und festem Kaliumdichromat entstand Grünbraunfärbung. Dieses Verhalten, sowie der Schmelzpunkt wiesen darauf hin, dass der fragliche Körper Phenylessigsäurephenylhydrazid darstellte, was auch durch die Analyse bestätigt wurde:

I. 0,1588 g Substanz gaben 0,4293 g CO_2 und 0,0906 g H_2O.

II. 0,1379 g Substanz gaben 0,3732 g CO_2 und 0,0797 g H_2O.

III. 0,1538 g Substanz gaben 16,8 ccm feuchten Stickstoff bei 23^0 und 757 mm Barometerstand.

IV. 0,1253 g Substanz gaben 14,15 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 752 mm Barometerstand.

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{14}H_{14}N_2O$
C	73,73	73,81	—	—	74,15 %
H	6,34	6,42	—	—	6,19 %
N	—	—	12,42	12,84	12,40 %

Da in dem aus der Natriumverbindung dargestellten Oel kein unveränderter Phenylessigester vorhanden sein kann, so ist anzunehmen, dass bei der Einwirkung von Phenylhydrazin aus dem Phenylnitroessigester die Nitrogruppe abgespalten wird. In welcher Weise dies geschieht, liess sich nicht feststellen.

5. Einwirkung von Natronlauge auf die Natriumverbindung des Phenylnitroessigesters.

Da das eben beschriebene Verfahren zur Identifizierung des Phenylnitroessigesters versagt hatte, musste ein anderer Weg eingeschlagen werden. Es erschien das Verhalten gegen starke Natronlauge geeignet, diesen Zweck zu erfüllen. Es tritt hiebei eine Spaltung in zwei Richtungen (I und II) ein, ähnlich wie β-Ketonsäureester gleichzeitig der „Keton"- und der „Säure-Spaltung" anheimfallen können.

I. $C_6H_5.C\begin{matrix}NO.ONa\\ \diagup\\ \diagdown\\ COOC_2H_5\end{matrix} + 2NaOH = C_6H_5.CH=NO.ONa + Na_2CO_3 + C_2H_5OH$

II. $C_6H_5.C\begin{matrix}NO.ONa\\ \diagup\\ \diagdown\\ COOC_2H_5\end{matrix} + NaOH + H_2O$

$= C_6H_5.CH_2.COONa + NaNO_3 + C_2H_5OH.$

Der Prozess I, welcher offenbar die Hauptreaktion darstellt, würde als „Nitronspaltung" der quantitativ zurücktretende Prozess II wie oben als „Säurespaltung" zu bezeichnen sein.

Zu diesem Ende wurde die rohe Natriumverbindung, einige Zeit mit überschüssiger Natronlauge gekocht, die alkalische Lösung angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Schicht wurde mit einer kleinen Menge Sodalösung gewaschen, welche die gebildete Phenylessigsäure (II) aufnimmt, und nach dem Filtrieren verdunstet.

Nun wurde das erhaltene gelbbraune Oel im Wasserdampfstrom destilliert und das vollständig übergegangene hellgelbe Produkt mittelst Aether dem Wasser entzogen. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde das Oel nach der von *Hollemann*[1]) angegebenen Methode weiter gereinigt:

Man trocknet die ätherische Lösung zunächst sorgfältig mit geglühtem Natriumsulfat, verdampft den Aether und erwärmt das zurückbleibende Oel eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade in einem Strom sorgfältig getrockneter Kohlensäure. Dann wird das Oel unter vermindertem Druck destilliert, nachdem zuvor die Luft durch getrocknete Kohlensäure aus dem Apparat entfernt wurde.

---

[1]) Rec. trav. chim. XIII. 400 (1894).

Es geht bei einem Druck von 13 mm Quecksilber zwischen 98°—116° über. Nach zweimaliger derart ausgeführter Destillation ist das Produkt rein und stellt so ein schwach gelb gefärbtes Oel von aromatischem Geruch und den bekannten Eigenschaften des Phenylnitromethans dar, welches in vollständig reinem Zustande bei 16 mm Quecksilber und bei 118°—119° siedet [1]).

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,1948 g Substanz gaben 17,0 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 761 mm Barometerstand.

Gefunden	Berechnet für $C_7H_7NO_2$
N 10,05	10,22 %

Bei der Durchführung eines besonderen Versuches konnten so aus 10 g Phenylessigester 2,7 g Phenylnitromethan gewonnen werden, was einer Ausbeute von etwas über 30 % der Theorie entspricht.

Dass der Phenylnitroessigester die Isomerieverhältnisse des Phenylnitromethans nach *A. Hantzsch* und *W. Schultze* zeigt, konnte mit Hülfe der Eisenchloridreaktion auf folgende Weise gezeigt werden. Die rohe Natriumverbindung wurde in Wasser gelöst, angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung gab nach dem Versetzen mit etwas Alkohol mit einem Tropfen einer wässerigen Eisenchloridlösung eine intensiv braunrote Farbenreaktion. Diese Färbung tritt auch nach eintägigem Stehen der ätherischen Lösung noch deutlich auf. Sie geht

[1]) Nach Hollemann siedet reines Phenylnitromethan unter einem Druck von 35 mm Quecksilber bei 158°—160°.

aber dem Körper verloren, wenn das Lösungsmittel verdunstet ist, namentlich rasch in der Wärme. Durch Alkalien kann die eisenfärbende Form wieder erzeugt werden. Diese Erscheinungen zeigen, dass ganz analog den übrigen Nitrokörpern, aus dem Natriumsalz durch Säuren zuerst die eisenfärbende Isoform abgeschieden wird, die sich anscheinend etwas langsamer als das Phenylisonitromethan in den gewöhnlichen Nitrokörper umsetzt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C:NO.OH \\ \quad\quad | \\ \quad COOC_2H_5 \end{array} \rightarrow\!\!\!\!\rightarrow \begin{array}{l} C_6H_5.CH.NO_2 \\ \quad\quad | \\ \quad COOC_2H_5. \end{array}$$

Kapitel II.

Versuche über die Einwirkung von Aethylnitrat auf Benzylcyanid und Verhalten des gebildeten Produktes.

Viel glatter als der Phenylessigester lässt sich Benzylcyanid mit Aethylnitrat kondensieren:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2 + C_2H_5.O.NO_2 + NaOC_2H_5 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CN \\ = C_6H_5.C:NO.ONa + 2C_2H_5OH \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad CN \end{array}$$

Die Reaktion verläuft ebenso leicht, wie die von *Trost*[1]) im V. Meyer'schen Laboratorium ausgeführte Synthese des Isonitrosobenzylcyanids mit Hülfe von Amylnitrit, wofür man auch Aethylnitrit verwenden kann. Indessen sind nur die Natrium-

[1]) Ann. d. Chem. 250, 163 (1888).

und die Silberverbindung des Phenyl-iso-nitro-acetonitrils in analysenreinem Zustande gewonnen worden. Der freie Nitrokörper ist zu veränderlich und zersetzlich, um isoliert werden zu können.

Die Synthese lässt sich sowohl mit Natrium, als auch mit Natriumäthylat in ätherischer Suspension ausführen. Im ersteren Falle thut man gut, zur Einleitung der Reaktion etwas Alkohol hinzuzufügen. Am einfachsten ist es jedoch, in folgender Weise zu verfahren:

Eine gewogene Menge Natrium wird in der zehn- bis zwölffachen Menge absoluten Alkohols gelöst und in diese Aethylatlösung unter Kühlung ein Gemisch molekularer Mengen von Benzylcyanid und Aethylnitrat eingetragen. Hebt man die Kühlung auf, so wird die Reaktion nach kurzer Zeit so heftig, dass der Alkohol ins Sieden gerät. In der Lösung scheidet sich die Natriumverbindung als farblose oder mehr oder weniger bräunlich gefärbte Krystallmasse aus, die im letzteren Fall durch Waschen mit Aether rein weiss wird. Das Produkt kann aus Alkohol umkrystallisiert werden.

Die Ausbeute kann ohne besondere Sorgfalt auf 70—80% der Theorie an reinem Salz gebracht werden.

In reinem Zustand stellt das Salz rein weisse, perlmutterglänzende Blättchen dar, die sich ausserordentlich leicht in Wasser lösen. Der Schmelzpunkt des Salzes ist unscharf. Es schmilzt zwischen 273° bis 276° unter Zersetzung und Braunfärbung. Die wässerige Lösung reagiert auf Lackmus neutral, auf Curcuma nur äusserst schwach alkalisch.

Die Analyse wurde mit wasserfreiem Kaliumdichromat, zur Austreibung der Kohlensäure aus der Natriumasche, ausgeführt und ergab folgende Resultate:

I. 0,1695 g Substanz gaben 0,3232 g CO_2 und 0,0364 g H_2O.

II. 0,1589 g Substanz gaben 0,3037 g CO_2 und 0,0398 g H_2O.

III. 0,3030 g Substanz gaben 40,79 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 755 mm Barometerstand.

IV. 0,1560 g Substanz gaben 21,4 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 743 mm Barometerstand.

V. 0,1762 g Substanz gaben 0,0645 g Na_2SO_4.

	Gefunden					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_8H_5N_2O_2Na$
C	51,95	52,13	—	—	—	52,17 %
H	2,39	2,78	—	—	—	2,71 %
N	—	—	14,88	14,93	—	15,21 %
Na	—	—	—	—	11,86	12,10 %.

Die Lösung des Salzes in Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine intensive Färbung, von dunkelgrünbrauner Nuance. Dieselbe Erscheinung zeigt sich, wenn man das Natriumsalz ansäuert, ausäthert und die den freien Nitrokörper enthaltende ätherische Lösung mit Alkohol und Eisenchlorid versetzt. Dies tritt auch noch nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung in der Wärme ein. Es scheint also, als ob der Isonitrokörper eine längere Dauer besitzt, als die gewöhnlichen Nitroparaffine, was sich aus einer Anhäufung negativer Gruppen erklären würde.

Lässt man diese mit Eisenchlorid versetzten Lösungen einige Zeit stehen, so färben sie sich tief dunkelrot. Nach eintägigem Stehen verschwinden die Färbungen wieder.

I. Versuche zur Darstellung von Salzen.

Die Lösung der Natriumverbindung gibt mit wässerigen Lösungen von Schwermetallsalzen Niederschläge, die jedoch bis auf das Silbersalz nicht rein zu erhalten waren. Vielfältige Versuche, das Kupfersalz in reiner Form zu gewinnen, scheiterten.

Silbersalz.

5 g Natrium-cyan-phenyl-nitromethan wurden in Wasser gelöst und die Lösung in eine wässerige Lösung der für 1 Molekül berechneten Menge Silbernitrat gegossen. Der entstandene hellgelbe Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser und dann mit Alkohol und Aether ausgewaschen. Nach dem Trocknen im Vacuum stellt der Körper ein hellgelbes krystallinisches Pulver dar. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

Bei ca. 180°—183° färbt es sich braun und verpufft. Die Analysen bestätigen die Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C:NO.OAg \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad CN \end{array}$$

I. 0,1757 g Substanz gaben 0,2276 g CO_2 und 0,0339 g H_2O.

II. 0,2048 g Substanz gaben 0,2655 g CO_2 und 0,0370 g H_2O.

III. 0,1877 g Substanz gaben 17,55 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 748 mm Barometerstand.

IV. 0,2186 g Substanz gaben 20,2 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 750 mm Barometerstand.

V. 0,1672 g Substanz gaben 0,066 g metall. Silber.

VI. 0,1814 g Substanz gaben 0,0723 g metall. Silber.

	Gefunden						Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	$C_8H_5N_2O_2Ag$
C	35,33	35,36	—	—	—	—	35,69 %
H	2,14	2,01	—	—	—	—	1,86 %
N	—	—	10,37	10,34	—	—	10,41 %
Ag	—	—	—	—	40,01	39,86	40,15 %

Das Salz löst sich leicht in verdünntem wässerigem Ammoniak. In Wasser ist es spurenweise löslich, durch Natronlauge wird es geschwärzt.

2. Phenylnitroacetronitril.

$C_6H_5.CH.(NO_2).CN$ oder $C_6H_5.C(:NO.OH).CN$.

Versetzt man die wässerige Lösung des Natriumsalzes unter guter Kühlung mit gekühlter verdünnter Schwefelsäure, so fällt ein im ersten Moment öliger, bei Eiskühlung aber krystallinisch erstarrender Körper aus, welcher zunächst das Phenylisonitroaeetonitril (I) darstellt.

I.

$C_6H_5.C:NO.OH$
|
CN

II.

$C_6H_5.CH.NO_2$
|
CN

da er in alkoholischer Lösung eine braungrüne Eisenchloridreaktion zeigt. Ob er sich in Phenylnitroacetonitril (II) umlagert, liess sich nicht fest-

stellen, da er sich nach kurzer Zeit verschmiert. Er verwandelt sich in einen braun bis rot gefärbten Syrup, der noch längerem Stehen wieder Krystalle absetzt, die aber ebenfalls nicht in genügender Reinheit herauspräpariert werden konnten. Bei der Destillation des frisch gewonnenen Oeles unter vermindertem Druck tritt weitgehende Zersetzung ein. Der freie Nitrokörper ist also augenscheinlich sehr unbeständig.

Bei der Destillation mit Wasserdampf tritt ebenfalls ein Zerfall ein. Unter anderen Produkten lässt sich hier salpetrige Säure nachweisen. Mit dem Wasserdampf geht langsam ein aus dem Destillat in weissen Nädelchen krystallisierender Körper über. Derselbe erwies sich als das bekannte, bereits von *Doyer*[1]) dargestellte und von *Reimer*[2]) näher untersuchte Dicyanstilben oder Diphenylmaleïnsäurenitril vom Schmelzpunkt 158° bis 159°, so dass die Zersetzung des Nitrokörpers durch folgende Gleichung dargestellt werden kann:

$$2C_6H_5.C:NO.OH = 2HNO_2 + C_6H_5.C=C.C_6H_5 \quad (CN\ CN)$$

Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert:

I. 0,1866 g Substanz gaben 0,5681 g CO_2 und 0,0755 g H_2O.

II. 0,1637 g Substanz gaben 17,2 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 760 mm Barometerstand.

---

[1]) Inaugural-Dissertation, Leiden 1878.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 13, 1, 743 (1880).

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{16}H_{10}N_2$
C	83,03	—	83,48 %
H	4,50	—	4,35 %
N	—	12,08	12,17 %.

Der Zerfall in dieser Richtung ist nicht glatt. Aus 25 g Natrium-phenylisonitroacetonitril liessen sich nur 3 g Dicyanstilben, d. h. weniger als 20 % der Theorie gewinnen. Es ist möglich, dass dies darin seinen Grund hat, dass nur eine der beiden Formen in dieser Weise zerfällt. Ob das, wie in der obigen Gleichung angenommen, der Isonitrokörper oder das echte Phenylnitroacetonitril ist, muss vorläufig unentschieden bleiben. Die geringe Ausbeute liesse sich dann dadurch erklären, dass das mit Wasserdampf behandelte Produkt ein Gemenge beider desmotropen Formen ist.

Der bei der Wasserdampfdestillation bleibende harzige Rückstand (im obigen Falle blieben ca. 11 g) liess sich, mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr erhitzt, in eine krystallisierte Säure überführen, über deren Untersuchung später noch Weiteres mitgeteilt werden soll.

3. Reduktion des Phenylisonitroacetonitrils zu Isonitrosobenzylcyanid.

Durch vorsichtige Reduktion lässt sich das Phenylisonitroacetonitril bezw. dessen Natriumsalz in das bekannte Isonitrosobenzylcyanid überführen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C:NO.OH \\ \quad | \\ \quad CN \end{array} + H_2 = \begin{array}{l} C_6H_5.C:N.OH \\ \quad | \\ \quad CN \end{array} + H_2O$$

womit zugleich ein Constitutionsbeweis gegeben ist.

Bei der Ausführung der Reaktion wurde in folgender Weise verfahren: [1])

10 g des Natriumsalzes wurden in Wasser gelöst und überschüssige verdünnte Natronlauge zugesetzt. In diese Lösung wurde unter ständigem Umrühren (Anwendung der Turbine) und unter Eiskühlung etwa das Doppelte der berechneten Menge Zinkstaub eingetragen. Nach einigem Stehen filtrierte man vom Zinkstaub ab und säuerte die Lösung an. Es fiel ein flockiger Niederschlag aus, der der Flüssigkeit durch erschöpfendes Ausäthern entzogen wurde. Der Zinkstaub, der noch von dem erzeugten Progukt enthalten konnte, wurde ebenfalls in Schwefelsäure gelöst und die Flüssigkeit ausgeäthert. Hiebei konnte aber nur noch eine sehr geringe Menge desselben Produktes erhalten werden.

Nach dem Verdampfen des Aethers bleibt ein rasch krystallinisch erstarrendes Oel zurück. Der Körper lässt sich aus Wasser umkrystallisieren, wobei er in glänzend weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 128° erhalten wird. Er zeigt dann sämmtliche Eigenschaften des von *A. Meyer* [2]) zuerst dargestellten Isonitrosobenzylcyanids.

---

[1]) In analoger Weise haben A. Hantzsch und O. Schultze Phenylisonitromethan zu Benzaldoxim reduziert. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XXIX. 2252 (1896).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XIX. 1314 (1888) vergl. Ann. d. Chem. 250, 163 (1888).

Die Analyse ergab:

0,2495 g Substanz gaben 43,1 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 743 mm Barometerstand.

Gefunden	Berechnet für $C_8H_6ON_2$
N 19,42	19,31 %

Die Ausbeute ist eine sehr gute. Nach dem nicht ohne kleinen Verlust ausführbaren Umkrystallisieren erreichte sie bei einem besonderen Versuch nahezu 70 % der Theorie.

4. Spaltung des Phenylnitroacetonitrils durch Alkalien.

In der Absicht, Phenylnitroacetonitril in Phenylnitroessigsäure überzuführen, wurde das Natriumsalz mit überschüssiger starker Natronlauge gekocht, bis die starke Ammoniakentwickelung nachgelassen hatte, was in ca. 18 Stunden erreicht war. Beim Ansäuern der Reaktionsmasse wurden neben einer starken Kohlensäureentwickelung alle die Erscheinungen beobachtet, welche *Hantzsch* und *Schultze*[1]) beim Ansäuern alkalischer Lösungen des Phenylnitromethans bemerkt haben. Die feste Isoverbindung konnte nach den Angaben der Genannten isoliert werden und zeigte den Schmelzpunkt 74°—76° und braunrote Eisenchloridreaktion. Da es bei diesem Versuch lediglich auf die quantitative Ausbeutebestimmung ankam, wurde die angesäuerte Flüssigkeit erschöpfend mit Aether ausgeschüttelt und der nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XXIX, 700, 2251. (1896).

halbfeste Rückstand nach den Angaben von *Gabriel*[1]) mit Wasserdampf destilliert. Hiebei blieb im Destillationskolben eine kleine Menge einer stickstoffhaltigen Substanz zurück die aus Benzol in fast farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 158^0—159^0 krystallisiert. Vermutlich ist der Körper Dicyanstilben. Es musste jedoch, da nur sehr wenig erhalten werden konnte, auf eine weitere Untersuchung verzichtet werden. Die weitere Reinigung geschah nach der bereits erwähnten von *Hollemann* gegebenen Vorschrift[2]). So konnten aus 10 g Natrium-phenylnitroacetonitril schliesslich 4 g ganz reinen öligen Phenylnitromethans erhalten werden, das die Gabriel'sche[3]) Farbenreaktion zeigte. Erhitzt man nämlich das Oel mit Phenol und konz. Schwefelsäure, so entsteht eine schmutzigrote, grünschillernde Emulsion, die nach dem Verdünnen mit Wasser und Zusatz überschüssiger Natronlauge mit schön blauer Farbe in Lösung geht. Es soll in einer Anmerkung dieses Abschnittes etwas näher auf diese Reaktion eingegangen und mitgeteilt werden, dass sich andere Nitrokörper, z. B. Nitrobenzol, ähnlich verhalten. Eine Eisenchloridreaktion gab das destillierte Oel nicht mehr.

Die Analyse des Produktes ergab:

I. 0,1855 g Substanz gaben 0,4173 g CO_2 und 0,0828 g H_2O.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XVIII, 1254 (1885).
[2]) Rec. trav. chim. XIII, 406 (1894).
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XVIII. 1254 (1885).

II. 0,1576 g Substanz gaben 14,2 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 759 mm Barometerstand.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_7H_7O_2N$
C	61,35	—	61,31 %
H	4,96	—	5,11 %
N	—	10,40	10,22 %.

Die Ausbeute entspricht etwa 54 % der Theorie, trotz der umständlichen Operationen bei der Reinigung.

Die Einwirkung von Natronlauge auf Phenylisonitroacetonitril führt also zur Verseifung und Abspaltung der Cyangruppe:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C:NO.ONa \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CN \end{array} + 2NaOH + H_2O = Na_2CO_3 + NH_3 + C_6H_5.CH:NO.ONa$$

(Natrium-Phenylisonitromethan)

So gelingt es also, ausgehend vom Benzylcyanid und Aethylnitrat in 2 Operationen, von denen die erste (die Synthese des Natrium-Phenylisonitroacetonitrils) fast quantitativ verläuft, während die zweite — (die Abspaltung der Cyangruppe) — eine sehr gute Ausbeute liefert, das Phenylnitromethan in bequemer Weise darzustellen. Die Methode dürfte den bisher angewendeten an Billigkeit und Ergiebigkeit überlegen sein.

Anmerkung: Die Gabriel'sche Reaktion liess sich auch auf andere Nitrokörper anwenden, z. B. auf Nitrobenzol. Erhitzt man nämlich Nitrobenzol mit Phenol und konz. Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser und setzt Natronlauge zu, so entsteht eine schöne Blaufärbung. Es war nun interessant, die

im Laufe dieser Arbeit beobachteten Nitrokörper in dieser Hinsicht zu untersuchen. So gibt nämlich auch der Phenylnitroessigester, der zwar nicht rein erhalten, aber indirekt nachgewiesen worden war, diese Reaktion.

Erwärmt man das Oel mit Phenol und konz. Schwefelsäure, so bildet sich eine rote Emulsion. (I.)

I. Beim Verdünnen eines Teiles dieser Lösung mit Wasser und Zusatz von Natronlauge entsteht zuerst eine blauviolette Farbe, welche bei weiterem Verdünnen durch Blau in eine Gelbfärbung übergeht. Bleibt diese Lösung längere Zeit stehen, so färbt sie sich von oben herab wieder blau.

Es scheint, als ob hier ein Oxydationsvorgang vorliege. Diess wurde durch folgenden Versuch zur Gewissheit gemacht:

II. Ein anderer Teil der obigen Lösung (I.), welchen man mit etwas Wasser verdünnte, wurde bei Zusatz von Natronlauge violett und bald darauf rot. Leitete man in diese Lösung Sauerstoffgas ein, so färbte sich dieselbe sofort intensiv blau. Diese Färbungen sind geraume Zeit haltbar, verschwinden jedoch allmählich bei etwa acht- bis vierzehntägigem Stehen.

5. Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Natriumphenylisonitroacetonitril.

Um aus dem Nitril womöglich den Phenylnitroessigester nach bekannten Methoden zu erhalten, wurde die Lösung des Natriumsalzes in absolutem Alkohol mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, indem

zunächst die zuerst eintretende Erwärmung nicht verhindert und erst zuletzt gekühlt wurde. Neben Natrium- und Ammoniumchlorid, die sich aus der Flüssigkeit ausschieden, wurde nach dem Abdunsten des Alkohols eine öldurchdrängte Krystallmasse erhalten. Das Oel liess sich nicht weiter reinigen. Es gab eine rote Eisenchloridreaktion und war also möglicherweise der Phenylisonitroessigester.

Die Krystalle, die in geringer Menge (etwa $^1/_8$ des Ganzen) vorhanden waren, erwiesen sich wieder als Dicyanstilben.

Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig und Alkohol wurde der Körper in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 158^0—159^0 erhalten, die sich in kaltem Alkohol schwer, leichter in Benzol, Schwefelkohlenstoff und besonders Chloroform lösen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,1102 g Substanz gaben 0,3363 g CO_2 und 0,0382 g H_2O.

II. 0,1235 g Substanz gaben 13,1 ccm feuchten Stickstoff bei 18^0 und 757 mm Barometerstand.

III. 0,1082 g Substanz gaben 11,5 ccm feuchten Stickstoff bei 19^0 und 755 mm Barometerstand.

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_{10}N_2$
	I.	II.	III.	
C	83,15	—	—	83,48 %
H	4,05	—	—	4,35 %
N	—	12,20	12,14	12,17 %.

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge liess sich der Körper nach den Angaben von

Reimer[1]) in das bei 155° schmelzende aus Schwefelkohlenstoff in gelben Prismen krystallisierende Diphenylmaleïnsäureanhydrid überführen, dessen Analyse ergab:

0,1415 g Substanz gaben 0,3960 g CO_2 und 0,0551 g H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_3$
C 76,32	76,80 %
H 4,33	4,33 %.

Die Zersetzung durch alkoholische Salzsäure verläuft also offenbar in zweierlei Richtung.

Die Hauptreaktion scheint die Veresterung der Cyangruppe zu sein, liess sich jedoch wegen der ungünstigen Eigenschaften des Endproduktes nicht mit Sicherheit feststellen. Als Nebenreaktion tritt der schon bei der Wasserdampfdestillation des Phenylcyannitromethans beobachtete Zerfall in Dicyanstilben und sapetrige Säure auf. Die letztere konnte qualitativ in der alkoholischen Lösung als Aethylnitrit nachgewiesen werden.

6. Einwirkung von Methyljodid auf Silber-Phenylisonitroacetonitril.

Um die Isonitrogruppe zu esterificieren, wurde das beschriebene Silbersalz des Phenylisonitroacetonitrils mit überschüssigem Methyljodid ungefähr 10 Stunden lang auf 100° erhitzt. Die Röhren öffneten sich unter Druck. Das mit Aether aufgenommene Reaktionsprodukt erwies sich nach dem Verdampfen des Aethers als ein Oel, das nach

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XIII. 743 (1880).

kurzem Stehem krystallisierte. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser stellt das Produkt glänzende weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 128,5°—129° dar, die in allen Eigenschaften mit dem bekannten Isonitrosobenzylcyanid übereinstimmen.

Die Analyse ergab:

I. 0,1577 g Substanz gaben 0,3785 g CO_2 und 0,0611 g H_2O.

II. 0,1565 g Substanz gaben 25,6 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 758 mm Barometerstand.

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_8O_2N_2$
	I.	II.	
C	65,46	—	65,75 %
H	4,31	—	4,11 %
N	—	18,94	19,31 %.

Die Reaktion ist also in sehr unerwarteter Weise verlaufen. Sie steht aber nicht ohne Analogie da, wie bereits *Nef*[1]) nachgewiesen hat.

Anhang.

Zum Schlusse sollen noch einige Versuche über mehrere Reaktionen mitgeteilt werden, die mit dem Natriumsalz des Phenyl-nitroacetonitrils angestellt wurden. Es ist jedoch nicht gelungen die Constitution der hiebei erhaltenen Körper zu ermitteln, was sich jedenfalls auf Schwierigkeiten, die sich bei der Analyse dieser Produkte ergeben haben, zurückführen lässt. Von diesen Versuchen

[1]) Ann. d. Chem. 280, 286 (1894).

ist vor Allem zu nennen die Verseifung des Phenyl-nitroacetonitrils durch konz. Salzsäure.

I. Einwirkung von konz. Salzsäure auf Phenyl-nitro-acetonitril bezw. auf das Natriumsalz desselben.

Nachdem ein Verseifungsversuch des Natrium-Phenylisonitroacetonitrils in alkalischer Lösung fehlgeschlagen war, wurde die Verseifung mit konz. Schwefelsäure versucht, indem das Natriumsalz langsam in abgekühlte konz. Schwefelsäure eingetragen wurde. Diese Lösung wurde längere Zeit (ca. 24 Stunden) stehen gelassen und dann, um stärkere Erwärmung zu vermeiden, auf Eisstückchen gegossen. Es machte sich hiebei Geruch nach salpetriger Säure bemerkbar, was eine weitgehende Zersetzung und damit die Unbrauchbarkeit der Methode beweist.

Dagegen kann man ein krystallisierendes Produkt erhalten, wenn man entweder das Natriumsalz oder das Phenyl-nitroacetonitril selbst mit überschüssiger konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr 6—8 Stunden lang auf 120^0—125^0 erhitzt. Es wurde für die folgenden Versuche immer das Natriumsalz benutzt, da sich dieses bequemer behandeln lässt, als das sich leicht verschmierende und schlecht zu handhabende Oel. Das dabei entstehende krystallinische Produkt wurde zur Reinigung mehreremale aus heissem Wasser umkrystallisiert, aus welcher Lösung es beim Erkalten wieder ausfällt. (Das rohe Produkt enthält nicht unerhebliche

Mengen Benzosäure). Auch aus Benzol und Toluol lässt sich die Säure umkrystallisieren und wird besonders rein, wenn man folgendes Verfahren anwendet: Die rohe Säure wurde in Natriumkarbonatlösung gelöst, mit etwas Tierkohle geschüttelt und die Lösung von der Tierkohle abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde die Säure durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure wieder gewonnen, getrocknet und zweimal aus Toluol umkrystallisiert. Das Toluol wurde mit leichtflüssigem Petroläther (Siedepunkt 40^0-50^0) möglichst verdrängt und die Säure im Vakuum getrocknet. Der Körper stellt mikroskopisch kleine, weisse Blättchen dar, die je nach dem Grade der Reinheit einen etwas verschiedenen Schmelzpunkt besitzen. So schmilzt das auf die eben angegebene Weise gereinigte Produkt bei 228^0-230^0. Der Körper löst sich leicht in heissem Wasser, die wässerige Lösung reagiert stark sauer. Ferner löst er sich leicht in Alkohol, Eisessig, heissem Benzol und Toluol, Aether und Chloroform. In kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff ist das Produkt schwerer löslich. Mit konz. Natronlauge gekocht, färbt sich die Säure rot.

Die folgenden Analysen wurden teils mit dem durch Umkrystallisieren aus Wasser gewonnenen Produkt, das bei 105^0 oder bei 120^0-125^0 getrocknet worden war, oder mit dem aus Benzol, bezw. Toluol umkrystallisierten Produkt ausgeführt und ergaben folgende Zahlen:

1. Analyse der Substanz aus Wasser, getrocknet bei 105°.

I. 0,1037 g Substanz gaben 0,2000 g CO_2 und 0,0350 g H_2O.

II. 0,1183 g Substanz gaben 7,6 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 740 mm Barometerstand.

2. Analyse der Substanz aus Wasser, getrocknet bei 120°—125°.

III. 0,1029 g Substanz gaben 0,1989 g CO_2 und 0,0310 g H_2O.

IV. 0,1162 g Substanz gaben 7,7 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 748 mm Barometerstand.

3. Analyse der Substanz, gewonnen aus Natriumkarbonatlösung und Umkrystallisieren aus Toluol.

V. 0,1050 g Substanz gaben 0,2010 g CO_2 und 0,0333 g H_2O.

VI. 0,1258 g Substanz gaben 8,0 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 748 mm Barometerstand.

	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	52,60	—	52,72	—	52,21	—
H	3,75	—	3,25	—	3,52	—
N	—	7,27	—	7,42	—	7,78

	I.	II.	III.
Berechnet für	$C_8H_7NO_4$	$C_{16}H_{12}N_2O_8$	$C_{17}H_{14}N_2O_9$
	Phenylnitroessigsäure		
C	53,04	53,33	52,31 %
H	3,87	3,33	3,59 %
N	7,73	7,78	7,18 %.

Diese Analysenzahlen nähern sich zwar den für die Formel der erwarteten Phenylnitroessigsäure berechneten an, sind aber noch zu weit entfernt, um eine eindeutige Zusammensetzung zu repräsentieren. Die Formel II würde durch den hohen Schmelzpunkt wahrscheinlicher als die Formel I:

I. $C_6H_5-CH.NO_2$ (COOH)

II. $C_6H_5-C.(NO_2)-COOH$ ($C_6H_5-C.(NO_2)-COOH$)

Die Formel III lässt sich nicht deuten.

Die Formel I bezw. II erhielten trotz dieser Abweichungen der Analysenbefunde von der Theorie, eine Stütze durch die Resultate, die sich durch die Titration der Säure mit Kalilauge ergaben.

Titration der Säure.

Die aus Wasser umkrystallisierte Säure wurde bei 105° getrocknet und mit $^1/_{10}$-N-Kalilauge titriert. Als Indikator wurde Congorot benutzt und auf hellrot titriert.

Die Säure wurde in kleinen Proben in je 100 ccm Wasser in der Hitze gelöst und diese Lösungen wieder erkalten lassen.

	I.	II.
Angewandte Substanz:	0,1356 g	0,0589 g.
Verbr. $^1/_{10}$-N-Kalilauge:	7,4 ccm	3,3 ccm.

Verbrauchtes KOH:	Ber. für $C_8H_7NO_4$	$C_{16}H_{12}N_2O_8$
I. 0,04144 g	0,04219 g	0,04195 g.
II. 0,01848 g	0,01833 g	0,01849 g.

Weitere Versuche hatten den Zweck, die Säure event. durch ihre Ester, oder durch ihr Silbersalz zu charakterisieren. Es konnte zwar durch Einleiten von Salzsäuregas in die trockene methylalkoholische Lösung der Säure ein krystallinisches Produkt vom Schmelzpunkt 95° – 96° gewonnen werden, das jedoch nicht den erwarteten Ester der Phenylnitroessigsäure darstellte, was die Analysenzahlen beweisen:

I. 0,1063 g Substanz gaben 0,2086 g CO_2 und 0,0406 g H_2O.

II. 0,1228 g Substanz gaben 0,2392 g CO_2 und 0,0462 g H_2O.

III. 0,1251 g Substanz gaben 10,0 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 737 mm Barometerstand.

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_9NO_4$
	I.	II.	III.	
C	53,52	53,14	—	55,39 %
H	4,24	4,18	—	4,62 %
N	—	—	8,95	7,18 %.

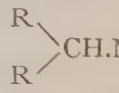
Eine Molekulargewichtsbestimmung ergab für diese Substanz ein Molekulargewicht von 168, was etwa auf eine Formel $C_7H_7NO_3$ (M. G. 153) stimmen würde, die sich jedoch in keiner Weise erklären lässt und auch im Widerspruch zu den Analysenzahlen steht.

Das Silbersalz, welches aus der durch Ammoniak neutralisierten Säurelösung durch Silbernitrat gewonnen wurde, und welches sich aus Wasser umkrystallisieren liess, stellte nach ausgeführten Analysen ebenfalls nicht das Silbersalz der Phenylnitroessigsäure dar.

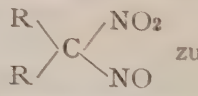
Ein Versuch, Natrium-Phenyl-isonitroacetonitril im geschlossenen Rohr mit methylalkoholischer Salzsäure und der berechneten Menge Wasser bei 100° zu verestern, führte zu dem bereits beschriebenen Dicyanstilben.

2. Verhalten von salpetriger Säure zu Phenyl-isonitroacetonitril.

Theoretisch wäre die Bildung eines Pseudonitrolähnlichen Körpers aus Phenyl-isonitroacetonitril durch Einwirkug von salpetriger Säure leicht denkbar. Die Pseudonitrole, die sich von jeher als sehr interessante Körper erwiesen haben, entstehen bei der Einwirkung nascierender salpetriger Säure auf sekundäre Nitroparaffine[1]).

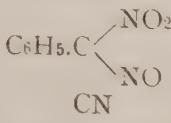


Man schreibt ihnen gewöhnlich die Constitution



zu.

Der bei Einwirkung salpetriger Säure auf Phenyl-isonitroacetonitril entstehende Körper müsste hienach also die Constitution



besitzen.

Es hat sich in der Folge gezeigt, dass sich dieser Körper nicht bildete. Doch entstehen bei

[1]) Lehrbuch der org. Chem. v. V. Meyer-Jacobson.

dieser Reaktion je nach den Versuchsbedingungen verschiedene krystallisierende Körper, die, obwohl ihre genaue Zusammensetzung nicht ergründet werden konnte, einer kurzen Beschreibung wert zu sein scheinen.

Zur wässerigen Lösung des Natriumsalzes wurde eine Lösung von Natriumnitrit gegeben und in kleinen Portionen verdünnte Schwefelsäure zugesetzt. Es schied sich ein dunkelbraunes Oel ab, das ca. zwei bis drei Tage in der Lösung, der man zuweilen noch etwas Natriumnitrit zufügt, stehen blieb.

In dieser Zeit hatte sich ein brauner krystallinischer Körper abgeschieden, welcher abgesaugt und zweimal aus Benzol umkrystallisiert wurde. Er stellt so gelbe Nädelchen dar, die bei 161°—164° schmelzen. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig. Ebenso löst er sich in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Für die Folge wurde er aus der 100fachen Menge Wasser umkrystallisiert und zeigt in vollständig reiner Form den Schmelzpunkt 164°—166°. In Alkalien löst sich das Produkt mit tiefgelber Farbe und wird aus der Lösung wieder durch Säuren ausgeschieden.

Es sollen einige Analysen folgen:

I. 0,1143 g Substanz gaben 0.2110 g CO_2 und 0.0360 g H_2O.

II. 0,1251 g Substanz gaben 0,2352 g CO_2 und 0,0341 g H_2O.

III. 0,1242 g Substanz gaben 23,0 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 755 mm Barometerstand.

IV. 0,1387 g Substanz gaben 25,9 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 733 mm Barometerstand.

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_8H_5N_3O_3$
C	50,35	51,27	—	—	50,26%
H	3,50	3,03	—	—	2,62%
N	—	—	21,14	20,81	21,99%.

Die wässerige Lösung dieses Produktes reagiert auf Lackmus sauer, auf Congorot neutral.

Wird der ebenbeschriebene Versuch in der Weise modifiziert, dass man die Reaktionsflüssigkeit mit Aether überschichtet und die Lösung ca. fünf Stunden stehen lässt, so wurde Isonitrosobenzylcyanid gebildet, das in den bekannten Blättchen vom Schmelzpunkt 128° gewonnen werden konnte. Liess man jedoch die Einwirkung längere Zeit erfolgen, ca. 3—4 Tage, so erhielt man einen Körper, der sehr unscharf schmolz. Aus Wasser umkrystallisiert, zeigte er den Schmelzpunkt ca. 88° bis 103°. Dieses Produkt ist demnach wohl ein Gemisch, das wahrscheinlich aus dem bei 164° bis 166° schmelzenden, bereits beschriebenen Körper und Isonitrosobenzylcyanid besteht. Es hat den Anschein, als ob sich bei dieser Reaktion zuerst Isonitrosobenzylcyanid als Zwischenprodukt bildete.

Aendert man den Darstellungsversuch endlich dahin ab, dass man das Reaktionsgemisch mit Benzol überschichtet, so kann ein dritter Körper gewonnen werden, welcher durch Umkrystallisieren aus Benzol in schönen, hellgelben, diamantglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 116°–117° erhalten wird

Dieser Körper ist leicht in Alkohol, Aether, Benzol löslich. Spielend leicht löst er sich in Chloroform. In Toluol und Eisessig ist er leicht, in Schwefelkohlenstoff schwer löslich.

Die Analysen, die zum Teil in einem 2 m langen Verbrennungsrohr mit langer Kupferoxydschicht und mehreren vorgelegten Kupferspiralen ausgeführt wurden, ergaben:

I. 0,1604 g Substanz gaben 0,3232 g CO_2 und 0,0324 g H_2O.

II. 0,1270 g Substanz gaben 0,2664 g CO_2 und 0,0344 g H_2O.

III. 0,1094 g Substanz gaben 0,2233 g CO_2 und 0,0283 g H_2O.

IV. 0,1176 g Substanz gaben 0,2414 g CO_2 und 0,0331 g H_2O.

V. 0,1384 g Substanz gaben 19,3 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 754 mm Barometerstand.

VI. 0,1499 g Substanz gaben 21,3 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 735 mm Barometerstand.

	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	54,95	57,21	55,67	55,99	—	—
H	2,24	3,01	2,87	3,13	—	—
N	—	—	—	—	16,33	16,35

	Berechnet für	
	I.	II.
	$C_{12}H_8N_3O_4$	$C_{16}H_{10}N_4O_5$
C	55,81	56,80 %
H	3,10	2,96 %
N	16,28	16,57 %.

Obige Formeln lassen jedoch keine Deutung zu.

Bei all diesen Versuchen wurde die Bemerkung gemacht, dass als Nebenprodukt ein stechend riechendes gelbes Oel auftrat. Es ist möglich, dass dieses Oel ein Pseudonitrol (welches sich in geringer Menge gebildet hat) darstellte. Dieser Körper zeichnete sich dadurch aus, dass er durch Verdünnen mit Alkohol blau gefärbt wurde. Natronlauge brachte eine Rotfärbung hervor. Schüttelte man diese rote Lösung mit Aether, so färbte sie sich sofort schön blau. Diese Färbungen sind nur kurze Zeit haltbar.

Noch eine weitere Reaktion verdient Erwähnung:

Kocht man nämlich den aus Benzol erhaltenen bei 116°—117° schmelzenden Körper mit Wasser, so wird er unter Blausäureentwickelung gespalten. Das Produkt löst sich jetzt nur sehr schwer in Benzol, aus welchem es sich in Form kleiner gelber Blättchen wieder ausscheidet, die bei 232°—233° unter Zersetzung schmelzen.

Die Analyse ergibt:

I. 0,1072 g Substanz gaben 0,2092 g CO_2 und 0,0382 g H_2O.

II. 0,1222 g Substanz gaben 9,1 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 746 mm Barometerstand.

III. 0,1262 g Substanz gaben 8,8 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 753 mm Barometerstand.

	Gefunden			Berechnet für $C_8H_7NO_4$
	I.	II.	III.	
C	53,22	—	—	53,04 %
H	3,96	—	—	3,87 %
N	—	8,40	7,94	7,73 %.

Diese Formel lässt sich jedoch nicht erklären. Der Körper könnte event. identisch sein mit der bereits früher beschriebenen Karbonsäure, die durch Verseifen des Natrium-Phenyl-isonitroacetonitrils mit konz. Salzsäure gewonnen wurde.

Wird der aus Benzol erhaltene bei 116°—117° schmelzende Körper längere Zeit mit konz. Natronlauge gekocht, so wird er unter Ammoniakentwickelung in einen braunen anscheinend hochmolekularen amorphen Körper verwandelt, auf dessen weitere Untersuchung verzichtet werden musste.

Zum Schlusse sei bemerkt, dass auch aus reinem Isonitrosobenzylcyanid durch salpetrige Säure in ätherischer Lösung der oben beschriebene bei 116° bis 117° schmelzende gelbe Körper gewonnen werden kann.

Auf eine weitere Untersuchung dieser Körper wurde verzichtet. Es dürfte aber von Interesse sein, die hier entdeckte Reaktion weiter zu verfolgen.

II.

Ueber die Kupferverbindung des Oxalessigesters.

Einleitung.

W. Stoeber[1]) hat gefunden, dass bei der Einwirkung von trockenem Methylalkohol auf den Kupferoxalessigester keine Reaktion in dem Sinne eintritt, dass, wie dies z. B. beim Kupferacetessigester

[1]) Dessen Dissertation S. 27.

mit Leichtigkeit geschieht, eine basische Kupferverbindung gebildet wird. Er konnte ein basisches Salz erst durch Eintragen von Natriummethylat in die methylalkoholische Lösung des Kupferoxalessigesters erhalten, welchem er auf Grund seiner Analysen die Constitution[1])

$$\begin{array}{l} C_2H_5.OOC.C.O.Cu-OH \\ \qquad\qquad\quad \| \\ C_2H_5.OOC.CH \end{array}$$

zuerteilt. Hiebei ist die Annahme gemacht, dass durch den Einfluss des Wassers, dessen vollständige Abwesenheit sich beim Operieren mit methylalkoholischen Lösungen von Natriummethylat nur schwer erzielen lässt, nicht das erwartete basische Methylat, sondern ein basisches Hydrat entstanden war.

Es lässt sich aber nun auch eine andere Formel diskutieren, die eine Wirkung des Methylalkohols bei dieser Reaktion in dem Sinne voraussetzt, dass eine Verdrägung des Aethylrestes durch den Methylrest in einer der beiden Karbaethoxylgruppen eintritt.

$$\begin{array}{l} CH_3OOC.C.O.Cu-O.CH_3 \\ \qquad\qquad\quad \| \\ C_2H_5OOC.CH \end{array}$$

Diese Formel ist isomer mit der vorigen und deshalb ohne weiteres mit den Stoeber'schen Analysenresultaten vereinbar.

Die nähere Untersuchung dieser Frage machte es notwendig vorerst den Kupferoxalessigester einer etwas genaueren Untersuchung zu unterziehen, als dies bisher geschehen ist.

---

[1]) Dessen Dissertation S. 28, 29.

I. Kupferoxalessigester.

Eine eingehendere Behandlung des Kupferoxalessigesters erschien schon deshalb wünschenswert, weil es anderen Forschern Schwierigkeiten bereitet hat, dieses durch seine Eigenschaften sehr ausgezeichnete Salz in reinem Zustande zu erhalten. *Peratoner* und *Strazzeri*[1]) welche den Kupferoxalessigester als Ausgangsmaterial zu synthetischen Versuchen benutzt haben, geben an, dass man das Salz durch einfaches Umkrystallisieren aus Benzol nicht reinigen könne, weil es immer eine kleine Menge von Kupferacetessigester enthalte. Von dieser Verunreinigung suchten sie es durch fractionierte Krystallisation zu befreien und gelangten so in etwas mühsamer Weise zu Präparaten von der richtigen Zusammensetzung $(C_8H_{11}O_5)_2Cu$. Es bestehen nun thatsächlich Schwierigkeiten, wenn man das Verfahren der genannten Forscher einschlägt, es soll aber gleich von vornherein bemerkt werden, dass man das Salz rein darstellen kann, wenn man der von *W. Wislicenus*[2]) früher gegebenen Vorschrift folgt. Man krystallisiert aus Alkohol um und trocknet bei 95^0-100^0[3]). Der Kupferoxalessigester enthält ein Molekül Krystallwasser und dies ist die ganze Schwierigkeit, weil es sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol gar nicht, aus Benzol nur sehr schwer entfernen lässt. Dagegen stiess

[1]) Gazz. chim. ital. 21, 286 (1891).

[2]) A. a. O.

[3]) Besser als bei 107^0, wie früher angegeben.

man nie auf eine Beimengung von Kupferacetessigester. Die Verunreinigungen des käuflichen Oxalessigesters bestehen aus Malonsäureester, Brenztraubensäureester und öligen Condensationsprodukten. Es sind Substanzen, die bei der Destillation durch Ueberhitzung aus dem Oxalessigester selbst entstehen[1]). Sie beeinträchtigen zwar die Ausbeute, nicht aber die Reinheit der Kupferverbindung, da sie sich ihrerseits nicht mit Kupfer verbinden.

II. Einwirkung von Methylalkohol auf den Kupferoxalessigester.

Die Einwirkung von Methylalkohol auf den Kupferoxalessigester war, wie erwähnt, von *Stoeber* im Anschluss an frühere Arbeiten[2]) untersucht worden in der Absicht, durch „alkoholytische Spaltung“ das basische Methylat

$$\begin{array}{l} C_2H_5OOC.C.O.Cu.O.CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\| \\ C_2H_5OOC.CH \end{array}$$

darzustellen. Diese Absicht wurde nicht erreicht. Man kann die grüne Kupferverbindung solange mit grossen Mengen Methylalkohol kochen, als man will, es scheidet sich keine blaue basische Verbindung ab.

Dagegen hatte die genauere Untersuchung ein anderes, nicht erwartetes Resultat.

Durch Kochen mit Methylalkohol wird die eine der Aethylgruppen im

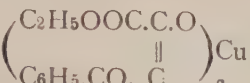
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXVII, 796, (1894).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXXI, 3151 (1898) XXXV, 539 (1902).

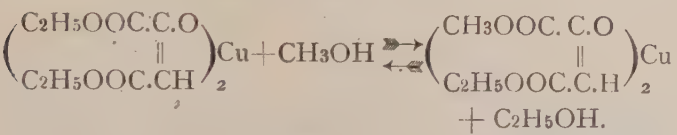
Kupferoxalessigester durch die Methylgruppe ersetzt.

Dies scheint eine allgemeine Eigenschaft der Kupferverbindungen des Oxalessigesters und der Ketonoxalessigester zu sein, denn dieselbe Veränderung ist früher beim Kupferacetophenonoxalester [1])



festgestellt worden.

Uebrigens ist die Reaktion umkehrbar. Kochen mit viel Aethylalkohol erzeugt wieder den Aethylester und man kann deshalb den Vorgang durch folgende Gleichung darstellen:



Dieser Alkoholwirkung ist also die Aethoxalylgruppe — $CO.COOC_2H_5$ besonders zugänglich, was mit ihrer besonders leichten Verseifbarkeit durch Wasser, Säuren und Basen übereinstimmt, in welcher sie dem Ameisensäureester [2]) ähnlich zu sein scheint. Die zweite dem Essigsäurerest angehörende Estergruppe des Kupferoxalessigesters wird ebensowenig verändert wie z. B. im Kupferacetessigester. Uebrigens ist auch die Anwesenheit des Kupfers von Einfluss.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges XXXV, 541 (1902).

[2]) Letzterer zeigt eine Konstante für die Verseifungsgeschwindigkeit, welche die des Essigesters um etwa das 20fache übertrifft. Van t'Hoff, Studien zur chem. Dynamik S. 124 (1896). R. Löwenherz, Zeitschr. f. physikal. Chem. XV, 189 (1894).

Während der Kupferoxalessigester den Alkoholrest leicht und vollständig austauscht, ist dies beim Oxalessigester selbst, bei weitem nicht in dem Masse der Fall. Oxalessigsäurediaethylester wurde mehrere Stunden mit einem grossen Ueberschuss von Methylalkohol, Oxalessigsäuredimethylester mit Aethylalkohol gekocht. Das Resultat war nach ausgeführten Analysen lediglich eine kleine Beimengung der Umwandlungsprodukte. Im Wesentlichen waren die Ester unverändert geblieben. Dasselbe Verhalten zeigten die Ester der Oxalsäure. Die Gruppe mit besonders grosser Austauschfähigkeit für Alkoholreste ist also vor allem die folgende:

$$= C - O - Cu - O - C =$$
$$\quad | \qquad\qquad\quad | \qquad\quad$$
$$\quad COO.Alk. \qquad COO.Alk:$$

Die Verdrängung eines Alkoholradikals aus einem Ester durch das Radikal eines anderen Alkohols ist schon mehrfach beobachtet worden. Angaben hierüber finden sich in einer Arbeit von *Peters*[1]) die aus dem Laboratorium von *Johannes Wislicenus* in Leipzig hervorgegangen ist. Wenn man die von dem Genannten beim Acetessigester erhaltenen Resultate mit dem hier beim Kupferoxalessigester Gefundenen vergleicht, so fällt es auf, dass der letztere sehr viel rascher die Alkylgruppen austauscht, als das je vorher bei anderen Estern beobachtet worden ist.

[1]) Ann. d. Chem. 257, 353 (1890).

III. Ueber die Einwirkung von Natriummethylat auf den Kupferoxalessigester soll Weiteres im experimentellen Teil mitgeteilt werden.

IV. Einwirkung von Methylalkohol auf den Kupferoxalessigsäuredimethylester.

Der Kupferoxalessigsäuredimethylester wird im Gegensatz zum Kupferoxalessigsäureäthylester durch Methylalkohol leicht im Sinne der folgenden Gleichung gespalten:

$$\begin{array}{l} CH_3.OOC.C-O.Cu.O-C.COOCH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad + CH_3OH \\ CH_3\,OOC.CH \qquad\qquad CH.COOCH_3 \\ CH_3\,OOC.C.O.Cu.O.CH_3 \quad CO.COOCH_3 \\ = \qquad\qquad\qquad\qquad + \\ CH_3\,OOC.CH \qquad\qquad CH_2.COOCH_3. \end{array}$$

Dieses besondere Verhalten des Methylesters hängt offenbar mit der enormen Schwerlöslichkeit der basischen Verbindung in Methylalkohol zusammen.

Der Kupferoxalessigsäuredimethylester wird durch Kochen mit Aethylalkohol in der Weise verändert, dass Kupferoxalessigsäureäthylmethylester

$$\begin{array}{l} C_2H_5OOC.C.O.Cu.O.C.COOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \\ CH_3OOC\,CH \qquad\qquad CH.COOCH_3 \end{array}$$

entsteht.

Experimenteller Teil.

I. Kupferoxalessigester.

Zur Darstellung des Kupferoxalessigesters empfiehlt sich folgendes Verfahren:

Oxalessigester wird in dem doppelten bis dreifachen Volumen absoluten Alkohols gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge Kupferacetat in konz. wässeriger Lösung hinzugefügt. Dies muss langsam und in mehreren Teilmengen geschehen, indem man nach jedem Zusatz das Ausfallen des grünen krystallinischen Niederschlags abwartet, damit sich die Flüssigkeit nicht durch ölige Abscheidungen trübt. Ist alles zugegeben, so lässt man eine Stunde ruhig stehen und saugt dann den hellgrünen Niederschlag ab, der auf porösem Thon von Feuchtigkeit befreit wird. (Die Ausbeute betrug bei einem Kahlbaum'schen Präparat 75—80% der Theorie).

Krystallisiert man nun aus absolutem Alkohol um, so erhält man die früher beschriebenen glänzenden, feuriggrünen Nädelchen. Nach zweimaliger Krystallisation und dem Trocknen an der Luft

zeigt der Körper den Schmelzpunkt 155° -156° und hat die Zusammensetzung:

$$(C_8H_{11}O_5)_2Cu.H_2O.$$

Das Krystallwasser entweicht bei 100°.

I. 0,4377 g Substanz gaben 0,0765 g CuO.

II. 0,1390 g Subst. verloren bei 100° 0,0463 g H_2O.

	Gefunden		Berech. für $(C_8H_{11}O_5)Cu.H_2O$
	I.	II.	
Cu	13,96	—	13,97 %
H_2O	—	3,95	4,06 %

Beim Umkrystallisieren aus Benzol erhält man dieselbe Verbindung (Schmelzpunkt 154°—156°) in Form mikroskopisch kleiner, reingrüner, flacher Nädelchen:

0,1316 g Substanz gaben 0,2034 g CO_2, 0,0609 g H_2O und 0,0236 g CuO.

Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{11}O_5)_2Cu.H_2O$
C 42,30	42,14 %
H 5,14	5,27 %
Cu 14,29	13,96 %.

Krystallisiert man jedoch sehr oft aus Benzol um, so mengen sich den grünen Nädelchen blaugrüne Blättchen vom Schmelzpunkt 162°—164° bei, welche die krystallwasserfreie Kupferverbindung sind. Auch die obige Analyse zeigt schon kleine Abweichungen von der Theorie im Sinne einer kleinen geringen Beimengung von wasserfreier Substanz. Durch oft wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol entsteht allmählig die krystallwasserfreie Verbindung.

Dieselbe wird, wie erwähnt, durch Erhitzen der aus Alkohol umkrystallisierten Nadeln auf 95°—100° leicht erhalten. Indessen darf man nicht zu lange trocknen (eine bis zwei Stunden genügen), weil der wasserfreie Kupferoxalessigester sich langsam weiter zersetzt. Man erhält eine mattdunkelgrüne pulverige Masse (Schmelzpunkt etwa 166°—168°) die entweder aus Benzol (mikroskopisch kleine schiefe Blättchen) oder aus ganz absolutem Alkohol (mattdunkelgrüne Nädelchen) rasch umkrystallisiert wird. Der Schmelzpunkt des reinen wasserfreien Kupferoxalessigesters liegt bei 162°—163°, übereinstimmend mit früheren Angaben:

0,1695 g Substanz gaben 0,2680 g CO_2, 0,0799 g H_2O und 0,0302 g CuO.

Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{11}O_5)_2Cu$.
C 43,12	43,42 %
H 5,24	5,03 %
Cu 14,22	14,53 %.

Das Krystallwasser wird leicht wieder aufgenommen. So färbte sich ein mattdunkelgrünes Präparat nach mehrtägigem Verweilen in mit Feuchtigkeit gesättigter Luft leuchtend hellgrün, unter Erniedrigung des Schmelzpunktes auf 155° bis 156° und Zunahme des Gewichtes. Selbst in Benzollösungen entsteht bei längerer Einwirkung der Luftfeuchtigkeit wieder die krystallwasserhaltige Verbindung. Namentlich leicht aber geschieht diese Wasseraufnahme in alkoholischen Lösungen, aus denen nach kurzem Stehen an der Luft oder mehrfachem Filtrieren durch ungetrocknete Filter die

hellgrünen Nadeln des wasserhaltigen Kupfersalzes auskrystallisieren, auch wenn man vollkommen getrocknete Präparate darin aufgelöst hat.

Der reine Kupferoxalessigester ist also eine hygroskopische Substanz, was bei synthetischen Arbeiten zu berücksichtigen ist.

II. Einwirkung von Methylalkohol auf den Kupferoxalessigester.

1. Verhalten des Kupferoxalessigestersbeim Umkrystallisieren aus Methylalkohol.

Schon wenn man den gewöhnlichen (wasserhaltigen) Kupferoxalessigsäurediaethylester aus Methylalkohol umkrystallisiert, also nur kurze Zeit zum Sieden erhitzt und dann abkühlen lässt, tritt eine Veränderung ein. Die leuchtend hellgrünen Nädelchen schmelzen bei 132^0—133^0 und besitzen die Zusammensetzung $C_{15}H_{22}O_{11}Cu$. Die Verbindung ist aufzufassen als das krystallwasserhaltige gemischte Kupfersalz des Oxalsäure- Methylaethyl- und Diaethylesters, also als:

$$\begin{array}{l} CH_3OOC.C.C{-}O{-}Cu{-}O{-}C.COOC_2H_5 \\ \quad\|\qquad\qquad\qquad\|\qquad\quad + H_2O. \\ C_2H_5OOC.CH\qquad\quad CH.COOC_2H_5 \end{array}$$

Die Analyse ergab:

0,1388 g Substanz gaben 0,1985 g CO_2, 0,0592 g H_2O und 0,0242 g CuO.

Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{22}O_{11}Cu$
C 40,46	40,76 %
H 4,92	4,89 %
Cu 14,42	14,40 %.

Es ist mithin zunächst in dem einen Oxalessigrest eine Aethyl- durch eine Methylgruppe ersetzt worden, wodurch der Schmp. sehr erniedrigt wird.

2. Verhalten des Kupferoxalessigesters bei längerem Kochen mit Methylalkohol.

Um die verseifende Wirkung des Wassers bei längerem Kochen mit Methylalkohol auszuschliessen, wurde der durch Erhitzen getrocknete Kupferoxalessigester mit etwa der fünffachen Menge Methylalkohol einige Stunden gekocht. Der Methylalkohol war vorher über Kalk und kleinen Mengen Natrium destilliert worden. Es zeigte sich jedoch, dass im Verlaufe des Versuches die Wiederaufnahme des Krystallwassers kaum zu verhindern ist, wenn sich auch eine Verseifung vermeiden lässt. Nach dem Verdunsten eines grossen Teiles des Lösungsmittels krystallisieren schön hellgrüne Nadeln, die nach einmaliger Krystallisation aus Methylalkohol den Schmelzpunkt 165°—166° zeigen. Durch Trocknen bei etwa 90° verliert der Körper das Krystallwasser, verwittert dabei zu einem mattdunkelgrünen Krystallmehl und schmilzt dann bei 173°—176°.

Die Analyse ergab:

I. 0,1248 g Substanz gaben 0,1801 g CO_2, 0,0513 g H_2O und 0,0236 g CuO.

II. 0,1262 g Substanz gaben 0,1817 g CO_2, 0,0539 g H_2O und 0,0231 g CuO.

III. 0,3173 g Substanz verloren 0,0135 g bei 90°.

	Gefunden			Ber. für $(C_7H_9O_5)_2Cu.H_2O$.
	I.	II.	III.	
C	39,55	39,19	—	39,27 %
H	4,57	4,75	—	4,72 %
Cu	15,14	14,58	—	14,86 %
H_2O	—	—	4,25	4,21 %.

3. Oxalessigsäuremethylaethylester. $OH_3.OOC.CO.CH_2.COOC_2H_5$ [1]).

Aus dem Kupfersalz wurde durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure und Aether der Oxalessigsäuremethylaethylester in Freiheit gesetzt. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt ein farbloses Oel, das unter einem Druck von 13 mm bei 110° siedet. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung, mit Kupferacetat entsteht wieder das oben beschriebene Kupfersalz.

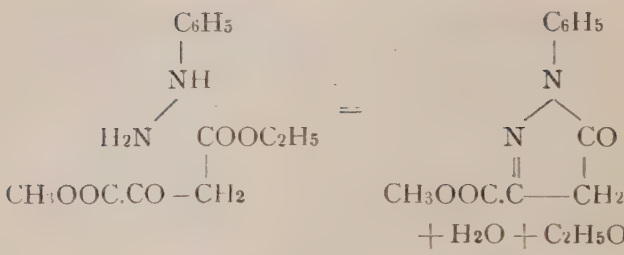
0,1280 g Substanz gaben 0,2250 g CO_2 und 0,0660 g H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_7H_{10}O_5$.
C 47,96	48,28 %
H 5,73	5,75 %

Die Konstitution des Esters wurde durch die Ueberführung in den 1-Phenyl-5-Pyrazolon-3-carbonsäuremethylester [2]) bewiesen:

[1]) Diesen Ester haben vor längerer Zeit W. Wislicenus und A. Grossmann durch direkte Synthese des Oxalsäuredimethylesters und Essigsäureäthylesters darzustellen versucht. Es wurden jedoch schwer zu reinigende Gemische verschiedener Oxalessigsäureester erhalten. Ann. d. Chem. 277, 383 (1893).

[2]) Ann. d. Chem. 277, 378 (1893).



Der Schmelzpunkt der so dargestellten Verbindung lag bei 196,5°—197,5°, übereinstimmend mit dem früheren Befund 197°, während der Schmelzpunkt des entsprechenden Aethylesters[1]) 180°—182° ist. Es ist hierdurch nachgewidsen, dass die Substitution von Aethyl durch Methyl an der aus dem Oxalsäureester stammenden Carboxylgruppe stattgefunden hat.

4. Verhalten des Kupferoxalessigsäuremethylaethylesters beim Kochen mit Aethylalkohol.

Der oben beschriebene Kupferoxalessigsäuremethylaethylester $(C_7H_9O_5)_2Cu.H_2O$ wurde mit der fünffachen Menge Aethylalkohol einige Stunden gekocht. Die nach dem Einengen der Lösung ausgefallene Krystallmasse krystallisierte aus Alkohol in den schönen grünen Nadeln des gewöhnlichen Kupferoxalessigsäurediaethylesters. Der Schmelzpunkt liegt bei 152°—153°.

I. 0,1255 g Substanz gaben 0,1955 g CO_2, 0,0580 g H_2O und 0,0219 g CuO.

[1]) Ann. d. Chem. 246, 321 (1888).

II. 0,1419 g Substanz verloren beim Trocknen bei 90^0-95^0, 0,0057 g an Gewicht.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $(C_8H_{11}O_5)_2Cu.H_2O$
C	42,48	—	42,14 %
H	5,14	—	5,27 %
Cu	13,94	—	13,96 %
H_2O	—	4,04	3,95 %.

Es hat hier also eine Wiederersetzung der Methyl- durch die Aethylgruppe stattgefunden.

III. Einwirkung von Natriummethylat auf Kupferoxalessigester.

Nachdem die Spaltung des Kupferoxalessigesters durch Methylalkohol nicht gelungen war, hatte *W. Stocber* die zweite Methode zur Darstellung eines basischen Methylats angewendet, die beim Kupferacetessigester schon erprobt worden war[1]).

Danach sollte Kupferoxalessigester nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_2H_5OOC.C-O.Cu.O-C.COOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad \| \quad\quad\quad\quad \| \quad + Na-O-CH_3 \\ C_2H_5OOC.CH \quad\quad\quad HC.COOC_2H_5 \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} C_2H_5OOC.C.O.Cu.O.CH_3 + Na.O.C.COOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad \| \quad\quad\quad\quad\quad\quad \| \\ C_2H_5OOC.CH \quad\quad\quad\quad\quad CH.COOC_2H_5 \end{array}$$

zerlegt werden.

Statt der erwarteten Verbindung von der Zusammensetzung $C_9H_{14}O_6Cu$ war aber, wie bereits erwähnt, ein blaues Kupfersalz $C_8H_{12}O_6Cu$ entstanden, das anfänglich für die Verbindung

[1]) Ber. d. deutsch. chem Gesellsch. XXXV, 542. (1902).

$$C_2H_5OOC.C.O.Cu.OH$$
$$\|$$
$$C_2H_5OOC.CH$$

also für ein basisches Hydrat gehalten wurde. Da aber die Reaktion in absolut methylalkoholischer Lösung vor sich geht und nunmehr die oben beschriebene Ersetzung der Methyl- durch die Aethylgruppe festgestellt ist, kommt die Formel eines basischen Methylates des Kupferoxalessigsäuremethylaethylesters in Betracht:

$$CH_3OOC.C.O.Cu.O.CH_3$$
$$\|$$
$$C_2H_5OOC.CH$$

Dies ist in der That die Constitution des blauen Niederschlages.

Man erhält ihn am besten auf folgende Weise:

Kupferoxalessigester, der durch Erhitzen auf etwa 95° von Krystallwasser befreit worden ist, wird in der vierfachen Menge ganz absoluten Methylalkohols gelöst und hierauf die berechnete Menge (1 Atom) Natrium, in Methylalkohol gelöst, hinzugegeben. Es fällt sofort ein blauer feinkrystallinischer Niederschlag aus, der nach dem Absaugen und Auswaschen mit Methylalkohol rein ist. Aus der sechzigfachen Menge siedenden Methylalkohols lässt sich der Körper unverändert umkrystallisieren und bildet dann haarfeine, blaue, in Büscheln vereinigte Nädelchen, die sich etwas über 200° allmählich unter teilweiser Verflüssigung zersetzen:

I. 0,1642 g Substanz gaben 0,2162 g CO_2 und 0,0738 g H_2O.

0,1987 g Substanz gaben 0,0582 g CuO.

II. 0,1766 g Substanz gaben 0,2309 g CO_2 und 0,0779 g H_2O.

0,0803 g Substanz gaben 0,0242 g CuO.

III. 0,1004 g Substanz gaben 0,1310 g CO_2, 0,0424 g H_2O und 0,0300 g CuO.

IV. 0,1300 g Substanz gaben 0,0385 g CuO.

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_8H_{12}O_6Cu$
C	35,99	35,66	35,58	—	35,87 %
H	4,98	4,72	4,69	—	4,48 %
Cu	23,45	24,03	23,90	23,69	23,77 %.

Bei der Darstellung dieser Verbindung ist es besonders wichtig, das Wasser auszuschliessen und namentlich frisch über Kalk und über Natrium destillierten Methylalkohol zu benützen. Es findet sonst leicht eine Verseifung statt und es entstehen blaugrüne, schleimige, schlecht filtrierbare Niederschläge, welche gleichzeitig Natrium und Kupfer enthalten und beim Zersetzen mit Schwefelsäure den früher beschriebenen Halbester der Oxalessigsäure [1])

$$HOOC.CO.CH_2.COOC_2H_5$$

in reinem Zustande liefern. Das Verhalten dieser Säure entspricht den früheren Angaben. Nur wurde der Schmelzpunkt etwas wechselnd gefunden. Bei einem besonders reinen, aus Benzol umkrystallisierten Präparat lag er bei 102°—103° (statt 97°—98°):

0,1292 g Substanz gaben 0,2134 g CO_2 und 0,0582 g H_2O.

---

[1]) Ann. d. Chem. 246, 323 (1888).

Gefunden	Berechnet für $C_6H_8O_5$
C 45,05	45,00 %
H 5,01	5,00 %.

Als der Versuch gemacht wurde, in aethylalkoholischer Lösung durch Natriumaethylat die Verbindung

$$C_2H_5OOC.C.O.Cu—O.C_2H_5$$
$$\|$$
$$C_2H_5OOC.CH$$

darzustellen, gelang dies nicht, dafür schied sich aus der Lösung bei einigem Stehen die Natriumkupferverbindung dieser Säure als blaugrüner, schleimiger Niederschlag aus.

Das blaue basische Methylat des Kupferoxalessigsäuremethylaethylesters löst sich, wie die früher beschriebenen ähnlichen Verbindungen fast spielend leicht in Benzol mit blaugrüner Farbe — sehr im Gegensatz zu seiner Schwerlöslichkeit in Methylalkohol. Verwendet man wenig heisses Benzol, so krystallisiert beim Abkühlen ein kleiner Teil der blauen Verbindung wieder aus. Wenn man aber mit der zwanzigfachen Menge Benzol einige Zeit erwärmt, so färbt sich die Lösung rein grün und nach dem Einengen krystallisiert der neutrale Kupferoxalessigsäuremethylaethylester:

0,1312 g Substanz gaben 0,1887 g CO_2, 0,0548 g H_2O und 0,0251 g CuO.

Gefunden	Berechnet für $(C_7H_9O_5)_2Cu.H_2O$
C 39,23	39,27 %
H 4,64	4,72 %
Cu 15,32	14,86 %.

Beim Trocknen verliert die Substanz ihr Krystallwasser und zeigt den Schmelzpunkt 170^0-172^0.

Es zeigt sich somit, dass Benzol die basische Verbindung in die neutrale zurückverwandelt, wie das beim Kupferacetessigester in analoger Weise schon beobachtet worden war.

Zur Kenntnis dieses eigentümlichen Vorganges schien es von Interesse, die Benzollösung des blauen basischen Methylats während ihrer Veränderung kryoskopisch zu untersuchen. Dabei zeigte sich gleich nach der Lösung eine abnorm geringe Gefrierpunktserniedrigung, so dass auf die Anwesenheit colloider Substanzen, bezw. eines Körpers von sehr hohem Molekulargewicht (640—900) geschlossen werden muss. Innerhalb einiger Stunden vergrösserte sich die Gefrierpunktserniedrigung bezw. verringerte sich das daraus berechnete Molekulargewicht (auf 450—490) und es tritt für einige Zeit Constanz ein, um im Verlaufe weiterer Stunden sich im selben Sinne noch weiter zu verändern. Dies Verhalten beweist, dass die Einwirkung des Benzols kein einfacher Vorgang ist, wie auch früher schon vermutet wurde[1]).

VI. Einwirkung von Methylalkohol auf den Kupferoxalessigsäuredimethylester.

Der Kupferoxalessigsäuredimethylester

$$\begin{array}{ccc} CH_3OOC.C-O.Cu.O-C.COOCH_3 \\ \| \qquad\qquad \| \\ CH_3OOC.CH \qquad\quad CH.COOCH_3 \end{array}$$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XXXV, 540 (1902).

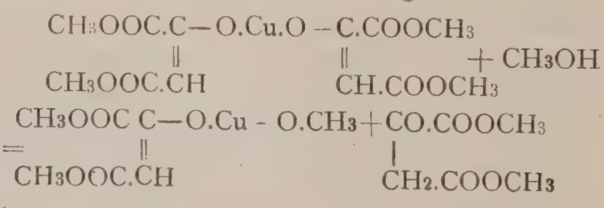
für welchen ein etwas höherer Schmelzpunkt als früher angegeben,[1]) gefunden wurde, krystallisiert aus Methylalkohol ohne Krystallwasser[2]) in dunkelgrünen Nädelchen; sie schmelzen, nachdem über 210° ein Sintern zu bemerken ist, zwischen 225°—230° unter plötzlicher Zersetzung.

Die Analyse ergibt:

0,2589 g Substanz gaben 0,0533 g CuO.

Gefunden	Berechnet für $(C_6H_7O_5)_2Cu$
Cu 16,45	16,67 %.

Schon beim Lösen in kochendem Methylalkohol zeigt sich, dass eine teilweise alkoholytische Spaltung eintritt, indem ein blauer Niederschlag ungelöst zurückbleibt. Zur Darstellung dieser Verbindung kocht man die neutrale Kupferverbindung einige Zeit mit etwa der vierzigfachen Menge ganz trockenen Methylalkohols. Nach der Gleichung:



entsteht das basische Methylat zu etwa 40% der Theorie (ca. 1/7 des Ausgangsmaterials), als blauer, in haarfeinen Nädelchen krystallisierender Niederschlag, der nach dem Auskochen mit Methylalkohol rein ist und den Schmelzpunkt 234°—235° zeigt.

[1]) Ann. d. Chem. 277, 377 (1893).

[2]) Da der Körper bei der Darstellung hellgrün erscheint, wird er ursprünglich wie der Aethylester Krystallwasser enthalten, dasselbe aber beim Umkrystallisieren verlieren.

I. 0,1150 g Substanz gaben 0,1399 g CO_2, 0,0398 g H_2O und 0,0360 g CuO.

II. 0,1440 g Substanz gaben 0,1743 g CO_2, 0,0494 g H_2O und 0,0458 g CuO.

III. 0,1288 g Substanz gaben 0,0403 g CuO.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $C_7H_{10}O_6Cu$
C	33,17	33,01	—	33,12 %
H	3,85	3,81	—	3,94 %
Cu	24,04	25,28	25,00	25,08 %.

Der Körper ist in kaltem Methylalkohol unlöslich, in kochendem löst er sich nur in Spuren, die beim Abkühlen wieder auskrystallisieren.

Das verschiedene Verhalten der Kupferverbindungen des Oxalessigsäureaethylesters und Methylesters gegen Methylalkohol und die Bildung eines basischen Methylates bei dem letzteren hängt offenbar mit dieser Schwerlöslichkeit zusammen. In Benzol löst sich das blaue Salz mit grüner Farbe nur unter Rückverwandlung in das grüne neutrale Salz leicht auf.

Schliesslich ist noch festgestellt worden, dass der Kupferoxalessigsäuredimethylester sich durch Kochen mit Aethylalkohol in Kupferoxalessigsäureaethylmethylester

$$\begin{array}{ccc} C_2H_5OOC.C.OCu.O.C.COOC_2H_5 \\ \| \qquad\qquad \| \\ CH_3OOC.CH \qquad CH.COOCH_3 \end{array}$$

verwandeln lässt.

Kocht man nämlich die neutrale Verbindung mit etwa der 5 fachen Menge trockenen Aethylalkohols längere Zeit am Rückflusskühler, so kann aus dieser

Lösung ein hellgrüner Körper gewonnen werden, der aus Alkohol in schönen hellgrünen mikroskopisch kleinen Blättchen vom Schmelzpunkt 181° bis 182° krystallisiert, die etwa folgende Gestalt zeigten:

Die Analyse ergab:

0,0823 g Substanz gaben 0,1165 g CO_2, 0,0351 g H_2O und 0,0157 g CuO.

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_{10}Cu.H_2O$
C 38,61	39,27 %
H 4,74	4,72 %
Cu 15,19	14,86 %.

Danach hätte auch dieser Körper bei dieser Operation Wasser aufgenommen und würde die vorstehende Formel besitzen.

Lebenslauf.

Ich, Anton Endres, Sohn des verstorbenen Gutspächters und Gutsbesitzers Franz Anton Endres und dessen Ehefrau geb. Walter, bin geboren am 26. April 1876 zu Rotkreuzhof bei Würzburg. Meine Confession ist die katholische.

Vom Jahre 1887 bis 1895 besuchte ich die Kgl. Kreisrealschule zu Würzburg, sodann die Kgl. Industrieschulen zu Nürnberg und Augsburg, welch letztere ich im Jahre 1895 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Im Wintersemester 1895/96 liess ich mich an der Universität Würzburg immatrikulieren.

Vom Wintersemester 1899 bis zum Ende des Wintersemesters 1900/01 arbeitete ich unter Leitung des Herrn Prof. Dr. W. Wislicenus.

Vom April 1901 bis Oktober desselben Jahres gehörte ich der landwirtschaftlichen Versuchsstation zu Münster i. Westfalen unter Leitung des Herrn Geheimrats Prof. Dr. I. König als Assistent an. Seit 1. Oktober 1901 bin ich als Assistent am hiesigen chemischen Laboratorium beschäftigt. Ich promovierte am 4. Juni 1902.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen bezw. Praktika der Herren Professoren Dr. A. Hantzsch, Dr. W. Wislicenus, Geheimrat Dr. Röntgen, Dr. W. Wien, Dr. Beckenkamp, Dr. Medicus, Dr. Tafel, sowie der Herren Dozenten Dr. Reitzenstein u. Dr. Ley.

Allen meinen verehrten Herren Lehrern sei auch an dieser Stelle mein herzlichster Dank ausgesprochen.